

石油暨石化產業科技學術合作
八十八年度期中報告

高精密度窄間距電子連接器應用之

工程塑膠的開發研究

**Research and development of engineering plastics for
high precision narrow pitch design electronic
connectors**

計劃編號：NSC88-CPC-E-032-010

執行期限：民國 87 年 08 月 01 日至民國 88 年 07 月 31 日

委託單位：中國石油股限有限公司

計畫主持人：林 達 鎔

執行單位：淡江大學化學工程學系

中華民國八十八年五月

一、計劃目標

電子工業的發展，朝著更精密的元件製造技術，並要求符合特定使用環境的穩定性或耐候性。積體電路元件的製作愈精細，對於連接各個電子元件之間，以便傳輸電子訊號的電子連接器的封裝絕緣所用之塑膠材料的性質也必需要符合適當的規範。

連接器的傳統插裝製程，對塑膠的耐溫性，尺寸安定性等的要求較低，其金屬接腳的間距較寬，精細度也較低。如果要達到精密度高，且間距窄的要求，則必須採用表面熔裝技術(Surface Mount Technology)，此時在製程上對塑膠材料的耐溫及尺寸安定就有較高的要求規範[1,2]。

基於 SMT 加工製程及成品應用上的需求，並沒有現成完美無缺的塑膠材料。常見的高性能工程塑膠中，如 PAI、PEEK、PEP、PFA、nylon46、nylon6T、PCT、LCP、PPS 等，其中聚硫化苯 PPS 除了韌性較弱及加工成型會有毛邊現象外，其他物理化學特性及其價格競爭性都符合表面熔粘技術及成品應用時的要求。

本研究工作，第一年計劃以聚硫化苯 PPS 的韌性改良為主，並希望能同時克服產生毛邊的現象。根據本實驗室的經驗，以聚硫化苯 PPS 摻混聚醯胺 PA12，利用原位相容反應的技術，增加相界面的黏著性，將可改善聚硫化苯 PPS 的韌性[3,4]。在未來計劃中也將研

究混合玻璃纖維製成複合材料時的機械性質。

高分子聚摻合物材料的發展，在近年來已成為材料改良及應用的相關研究中，極為重要的一部份。高分子摻合的目的在於，摻混的兩種或兩種以上的高分子材料，其物理，機械或化學特性，能夠產生良好的互補作用，藉以增進材料的適用範圍[5-15]。

聚摻合物的物理機械特性，直接與微結構形態及相異兩相之間的界面黏著性密切相關。因此，在進行高分子摻合的配製過程，有一項最重要的工作，就是要在不同相的高分子之間，使其相容性(compatibility)增加到理想的程度。如此，才能確保聚摻合物在成型應用時，具有穩定的微結構形態，及材料的改質效果。

大部分的高分子互相間並不互溶(immiscible)。在不互溶的高分子摻合系統中，要達到足夠的相界面黏著性，讓不同相的高分子得以相容(compatible)，通常必須加入適當的界面相容劑(compatibilizer)。一般常用的相容劑即是段式共聚物，或接枝共聚物[11]；而此共聚物的不同組成部份，各別可溶(miscible)於高分子摻合物中的兩種不同的高分子，當這種相容性共聚物，分佈在不同相高分子之間的界面時，就能扮演界面活性劑的效用，降低界面的表面張力，而強化了界面的黏著性，進而抑制分散相的再凝聚現象。

這種作為相容劑的段式共聚物或接枝共聚物可能事先另外合成；然後在配製聚摻合物時，以適當的量加入。然而，對於任何兩種不互相溶解(immiscible)的高分子 poly A 與 poly B 的聚摻合系統，要額外事先合成上述的相容性共聚合物(compatibilizer copolymer)，Copoly(A-bloc-B)或 Copoly(A-graft-B)，並非容易。所以，目前的發展趨勢，是在摻混不互溶的高分子 poly A 和 poly B 的過程中，藉由原位(in-situ) 的反應方式，使得前述的相容性共聚合物，Copoly(A-bloc-B)或 Copoly(A-graft-B)，能夠在 A 與 B 兩種高分子相的界面間原位生成(in-situ formation)，並且就地成為所需的相容劑(compatibilizer)。這種原位相容反應的技術，證明是比較有效且經濟。

在反應性聚摻合物的配製中最簡單的情況是 poly A 與 poly B 各別具有含互相反應的官能基。但是，兩種高分子 poly A 與 poly B 如果不具有適當的反應官能基(functional group)，則無法直接互相反應，生成原位相容性共聚合物。此時，通常就必須利用額外的添加物(具有單種或雙重反應性的官能基)。如果此反應性物質，是分佈在相界面時，就可以與 poly A 或和 poly B 產生反應而造成原位相容性共聚合物。這種反應性物質，可以是一種高分子[11、12、16、17]，也可以是一種低分子物質[13、14、15、18]。部份的研究顯示，

當額外加入的具有反應性官能基的物質，是一種高分子時，其添加量會有一種最佳比率的限制。本計畫冀望能夠突破這種本質上的局限，因此以具有反應活性的低分子的優異分散特性及反應能力，來探討此種摻合系統的改質效果。

就已知的高性能工程塑膠中，聚硫化苯(polyphenylene sulfide PPS)是具有極佳的物理與化學性質。其熔點 285⁰C，耐熱性好，可達 375⁰C，耐酸鹼，吸水率低，除了少數有機溶劑，且在高溫下之外都不溶解，是僅次於 Teflon 的化學性極為穩定的熱塑型塑膠。PPS 有難燃的優點，介電性質好，是極理想的電子絕緣材料。其結晶度可高達 65%，剛性強，不過耐衝擊強度很低。因此，大部份的改質是加入耐衝擊強度較高的高分子，例如 copoly(ethylene-GMA)[19、20]，copoly(ethylene-alkyl acrylate)[21、22]，terpoly(ethylene-acrylate-GMA)，polysiloxane[24、25、26]，等彈性體高分子材料；polyamide[27、28]或 armpophous polyamide[29]，且配合其他反應性樹脂，polycarbonate，polyphenylene oxide…等。由專利文獻，可以証明原位相容反應在聚摻合物配製的重要性，與一般聚摻合物有關學術文獻是一致的。

本計畫選擇 PA12 做為 PPS 改質的摻合配料，其主要原因是 PA12 在反應混練過程中的材料性質穩定性高於其他常用的聚醯胺，並且

其材料耐衝擊的韌性強度也較高。再加上 PA12 的抗拉伸及彎曲模數也非常高，有利於經由反應摻合改善目前 PPS 加玻璃纖維的複合材料系統。

二、研究方法及步驟

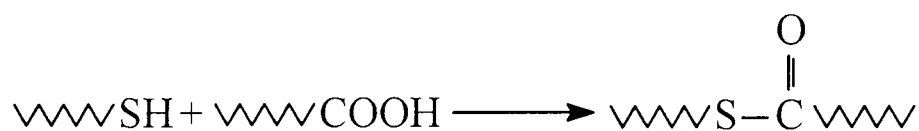
基本原理：

此研究計畫，以 PPS 與 PA12 的摻合物為研究對象。PPS 的末端官基是 thiol(-SH)或者是鈉鹽化的 thiolate(-SNa)。根據先前的研究顯示此末端基可以跟不飽合的碳碳雙鍵(-C=C-)，羧酸基(-

COOH)，環氧基($\begin{array}{c} \text{---C---C---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$) 等官能基互相反應[14]。

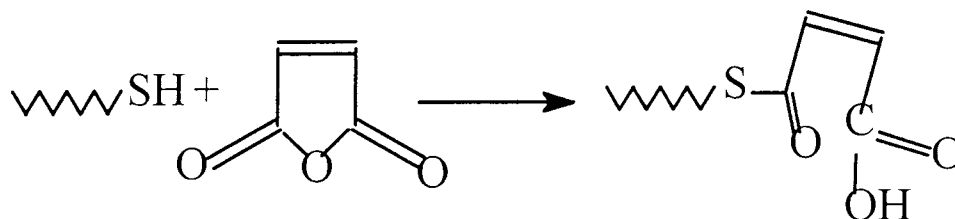
PA12 的末端基為-COOH 羧酸基與-NH₂ 氨基。因此 PPS 與 PA12 藉由末端基-SH 與-COOH 的反應即可形成相容性共聚物。不過單純的摻混 PPS 與 PA12 的摻合物，在界面形成的原位相容共聚物的量並不多。因此在反應摻合系統裡，必須再添加其他反應性物質，以達到在界面處增加原位相容共聚物的數量。依照目前的初步研究探討，在 PPS 與 PA12 的摻合系統中，加入 Maleic anhydride MAH 與 Styrene St 顯示可以有效提高原位相容共聚物在界面處的量。可能進行的反應如次：

(一)

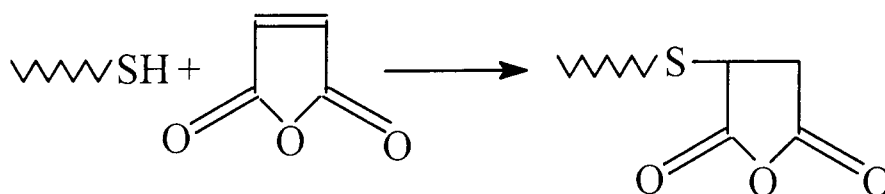


PPS + PA \longrightarrow PPS-co-PA Interface compatibilizer

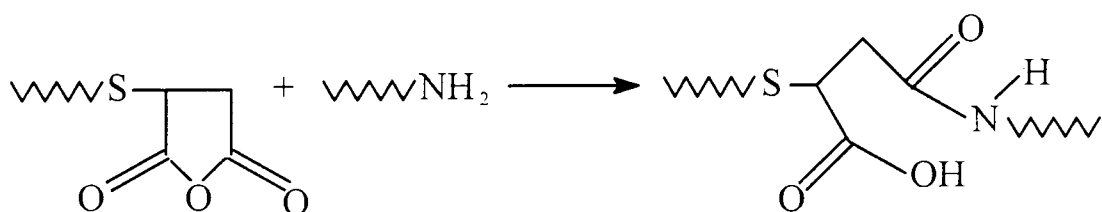
(二)



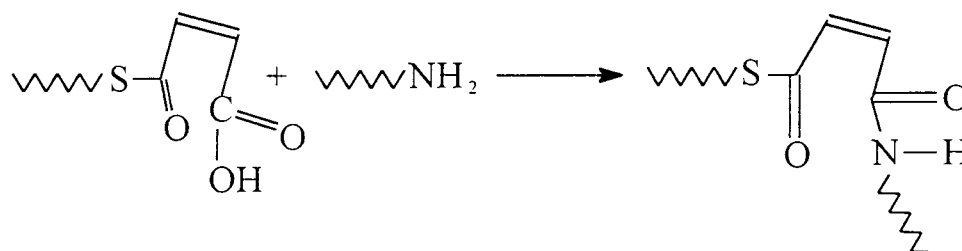
PPS + MAH \longrightarrow Thioester terminal ended PPS



PPS + MAH \longrightarrow Anhydride terminal ended PPS

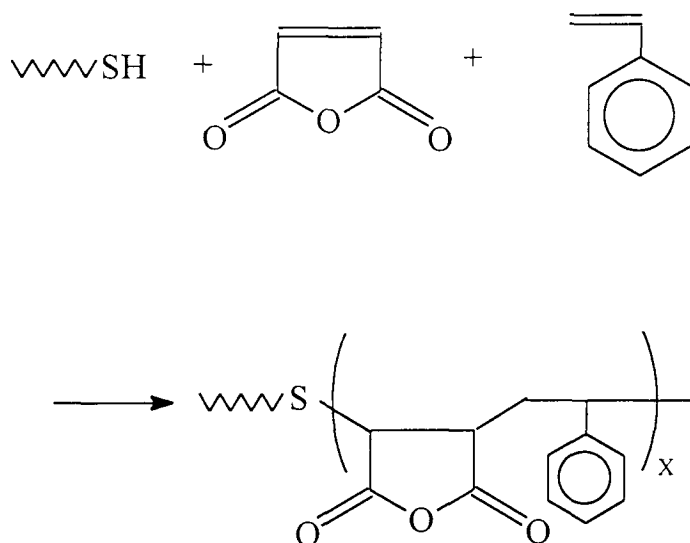


Anhydride terminal ended PPS + PA \longrightarrow PPS-co-PA compatibilizer



Thioester terminal ended PPS + PA \longrightarrow PPS-co-PA compatibilizer

(三)



Oligo(styrene-co-maleic anhydride) terminal-end modified PPS

(A)當只有 PPS 與 PA12 摻混時，生成原位相容共聚物的反應情形是反應(一)

(B)當額外加入 MAH 時，生成原位相容共聚物會是反應(一)與(二)

(C)當額外添加 MAH 與 Styrene 時，除了反應(一)與反應(二)以外，

由於第三個反應的發生，可能使得 PPS 的末端接上一個 styrene

與 MAH 的寡聚合物的尾鏈，而此尾鏈上有較多的 MAH 可以進行第

二個反應，結果應該會促使原位共聚物的生成數量，比前述(A)

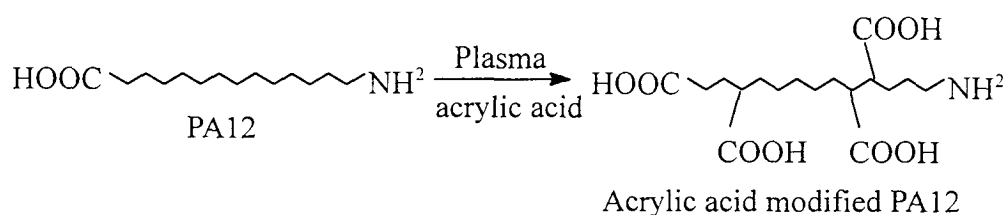
或(B)更為增加。

在進一步的相關技術探討及研究的課題，將利用電漿化學反應

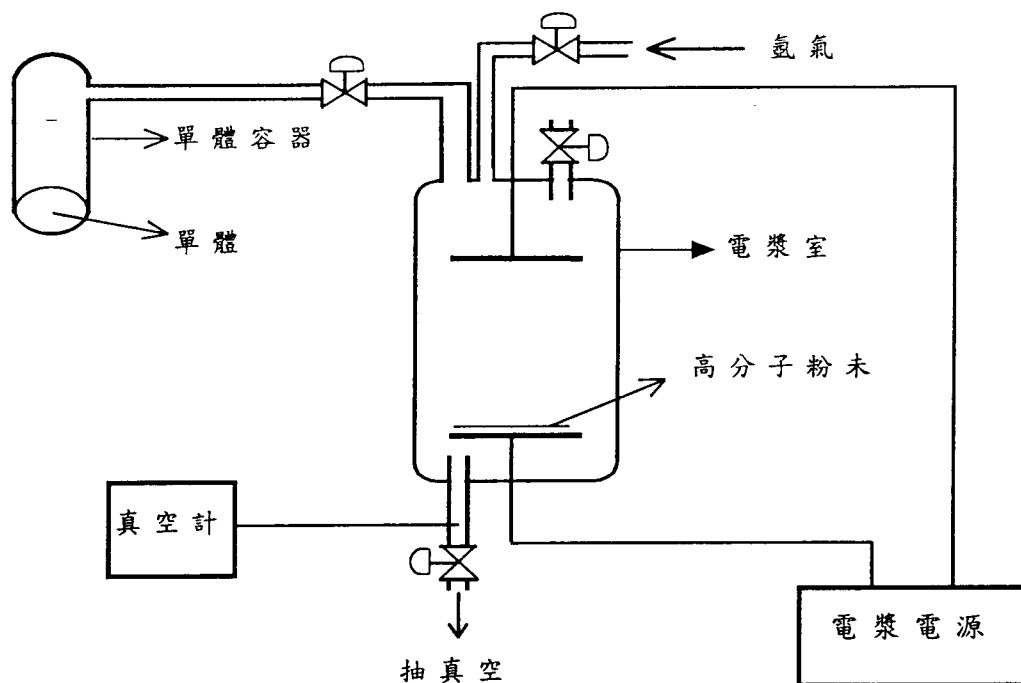
接枝方式，把羧酸基 COOH 接枝在 PA12(或許是 PPS)的主鏈上，如反

應(四)，生成改質的聚醯胺例如 Acrylic acid modified PA(或者是 Acrylic acid modified PPS)。以粉末狀的高分子在電漿中活化後，再與待接枝單體反應，形成所需的表面改質聚合物。

(四)



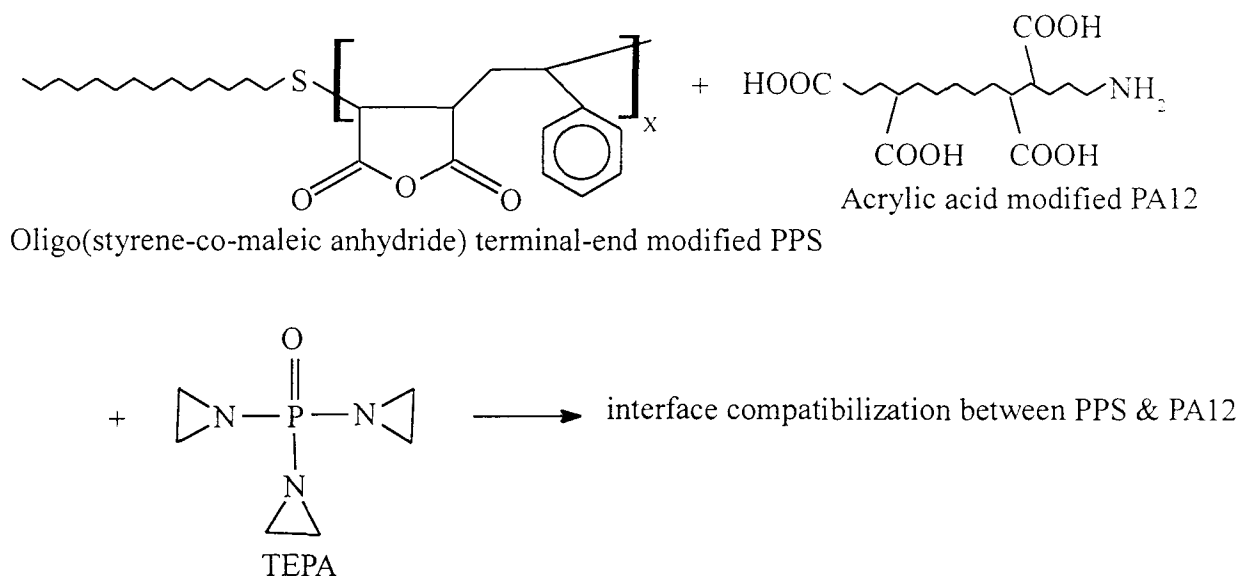
所使用的實驗裝置與相關的附屬設備如下圖。其電漿產生的方式是以低度真空的氬氣為引發介質，利用高電壓低電流的電場激發起動電漿，並進而使高分子材料與電漿作用，導引致表面材料受到激發活化。接著在與環境中之氧氣或及水氣分子反應，形成過氧化物的狀態。此種過氧化的狀態很容易與乙烯基類的單體進行加成聚合反應，達成接枝改質的效果。



Plasma Reactor (電漿反應器)

其次，也將嘗試以反應(三)的改質聚硫化苯 Oligo(styrene-co-maleic anhydride) terminal-end modified PPS 與 Acrylic acid modified PA12 一起摻混，並加入由第一個子計劃中所研製的次乙亞胺 aziridine 的衍生物，如 TEPA(Triethylene phosphoramidate)，使羧酸基藉此交聯劑來反應，如反應(五)，以促進 PPS 與 PA12 相界面的黏著特性。

(五)



步驟與流程：

由於 PPS 有良好的耐化學溶劑性，因此，摻合系統若以 PPS 為主相，則不易做其相界面的分析。所以，本研究在相界面分析的部份均以 PA12 為主相，固定組成為(PPS/PA12=30/70)，在動態機械(DMTA)、熱分析(DSC)和流變(Rheology)性質測試的組成為(PPS/PA12=30/70)及(PPS/PA12=70/30)，而在微結構形態觀測(SEM)的組成為(PPS/PA12=80/20)。另外，為確保加入之反應性單體能完全進入混練室，在加入前均先以液態氮冷卻至固體，使得反應性單體不至於因為碰到高溫的混練室壁而快速的蒸發掉。又聚醯胺樹脂(Polyamide)PA，極易吸濕，在加工前需乾燥處理，因此，PA12 在實

驗前均先置入 70°C 的烘箱內 16 小時以上。

A. PPS/單體/PA12 的摻合 A.PPS/單體/PA12 的摻合

(1)、單純材料摻合：

混練機的操作溫度設定為 295°C，螺桿轉速設定為 80 rpm，操作時間為 10min。開機運轉後，將 PPS (30%) 緩慢飼入混練機內，待其完全熔融後，第四分鐘時飼入 PA12 (70%)，並在第十分鐘時，終止整個混練的程序。

(2)、加入反應性單體的摻合

以同 (1) 的操作條件進行。開機運轉後，將 PPS 緩慢飼入混練機內，待其完全熔融後，於第三分鐘時飼入反應性單體馬來酸酐 MAH (Maleic anhydride) 或苯乙烯 St (Styrene)，第四分鐘時飼入 PA12，並在第十分鐘時，終止整個混練的程序。

(3)、反應性單體分批加入的摻合

以同 (1) 的操作條件進行。開機運轉後，將 PPS 緩慢飼入混練機內，待其完全熔融後，於第三、四分鐘時飼入反應性單體馬來酸酐 MAH (Maleic anhydride) 或苯乙烯 St (Styrene)，第五分鐘時飼入 PA12，並在第十一分鐘時，終止整個混練的程序。

(4)、延遲 PA12 加入時間的摻合

以同（1）的操作條件進行。開機運轉後，將 PPS 緩慢飼入混練機內，待其完全熔融後，於第三分鐘時飼入反應性單體馬來酸酐 MAH (Maleic anhydride)或苯乙烯 St (Styrene)，第五分鐘時飼入 PA12，並在第十一分鐘時，終止整個混練的程序。

B. PPS 分散相的收集與 FTIR 分析：

- (1) 將混練而得的聚摻物，浸入液態氮內敲碎並，取出 1g 的聚摻物。
- (2) 將 sample 放進錐形瓶內，並量取 100ml 的 m-Cresol 溶劑倒入瓶內
- (3) 將錐形瓶放入震盪器內，以溫度 25℃；轉速 150rpm 震盪 24 小時。
- (4) 將震盪完畢的溶液到入 50ml 的離心試管，並以 11,000 rpm 的轉速離心 3 小時。使分散相 PPS 或 PPS-g-PA12 顆粒與含有 PA12 的 m-cresol 溶液分成上下兩層。
- (5) 收集下層的沉澱物，用乾淨的 m-cresol 20ml 清洗，再以轉速 11,000rpm 離心 30 分鐘。
- (6) 收集下層的沉澱物，用乾淨的丙酮清洗，再以轉速 6,000rpm 離心 10 分鐘。
- (7) 重複(5)的步驟一次，將所得的產物放入真空烘箱內烘乾，即可得到表面有反應接枝上 PA12 的分散相 PPS 顆粒狀的粉末。

(8) 將收集的 PPS 粉末與 KBr 粉末以 1:100 的比例混合後研磨，並壓製鹽片，觀察其 FTIR 紅外線光譜。

C. 平行板式流變儀(Parallel disks plate rheometer)黏度測試

將在混練機內完成摻合反應之摻合物，從混練機中取出，並將過量之熔融態摻合物置入厚度為零點一公分的熱壓機模具內，趁熱加壓至八噸。保持加熱板的溫度為 310°C ，約五分鐘後關掉加熱源。待摻合物硬化成形，並且冷卻至室溫後，取出試片。將試片裁成直徑為二點五公分、厚零點一公分的圓形試片。實驗前先將試片放入 70°C 的真空烘箱中烘乾一小時。

實驗時，將試片放入待測區中，系統溫度設定為 300°C ，於試片熔融後，以平行板式流變儀測試摻合物之黏度與剪切率的關係。

D. DSC 熱行為之分析

量取混練後之摻合物或經過熱洗所收集的分散相約 10mg，置入一以鋁為材質所製成的小鋁盒中，先在 70°C 的真空烘箱中烘 1 小時，再放入 DSC 中，並可依所需觀察的結晶性質，吸放熱情況及靈敏度而調整其升或降溫的速率。本實驗升溫速率都是以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度來執行，由 -30°C 至 310°C ，並且於 310°C 等溫五分鐘，而降溫速率則為 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，以了解摻合物的熱性質、結晶性質。所有的實驗的數據都是以第二次掃描為準，因為摻合物可能存在有熱機械經歷

(thermal-mechanical history)，因此，第一次掃描的溫度範圍必須超過融點，以消除摻合物熱機械經歷的存在對實驗所可能造成的誤差。

E. SEM 微觀形態的觀察

混練後的聚摻合物，置入液態氮內數分鐘使之變脆，敲碎後，取其斷面部分，並以甲酸溶劑熱洗 30 分鐘(使 PA12 部分溶蝕)後置入真空烘箱中抽真空。將樣品的斷面部分以離子覆膜機鍍金，放入電子顯微鏡內部的觀測區，在此區域內抽成真空並加以 20kv 的加速電壓。本實驗的系統為 PPS/PA12(80/20)，放大的倍率為 10000 倍，我們可以清楚的觀測到斷面上因溶劑的溶蝕而造成的孔洞，孔洞的大小、形狀及分散的情況。

三、目前進度達成情形

(一) 收集資料

所有相關期刊資料均已大致收集齊全，另外專利部份的資料尚在涉獵觀察。

(二) 消耗性材料選購

大部分消耗性材料已選購完成。儀器分析檢測與維修方面之費用，還未完全支出。

(三) PPS/單體/PA12 的摻合：

(1)、無反應性單體的參考摻合物製備，樣品編號 1-0。

(2)、整批加入反應性單體的摻合，入料的次序與重量組成可見於表一。

(3)、反應性單體分批加入的摻合，入料的次序與重量組成可見於表二。

(4)、延遲 PA12 加入時間的摻合，入料的次序與重量組成可見於表三。

(四) 材料分析檢測

A. 上述(三)中所製備之摻合物，其 PPS 分散相的收集與 FTIR 分析定量。

B. 以平行板式流變儀(Parallel disks plate rheometer)黏度，測試上述

部分摻合物的流變性質。

表一、整批加入反應性單體的摻合系統

樣品編號	第零分鐘 入料	第 3 分鐘 入料	第 4 分鐘 入料	第 5 分鐘 入料	完成時間 (分鐘)
1-1	PS(15g)	MAH (0.5g)	PA12(35g)		10
1-2	PS(15g)	MAH (1.0g)	PA12(35g)		10
1-3	PS(15g)	MAH (1.5g)	PA12(35g)		10
1-4	PS(15g)	MAH (2.0g)	PA12(35g)		10
2-1	PS(15g)	MAH(0.5g)+ ST(0.5g)	PA12(35g)		10
2-2	PS(15g)	MAH(1.0g)+ ST(1.0g)	PA12(35g)		10
2-3	PS(15g)	MAH(1.5g)+ ST(1.5g)	PA12(35g)		10
2-4	PS(15g)	MAH(2.0g)+ ST(2.0g)	PA12(35g)		10

表二、分批加入反應性單體的摻合系統

樣品編號	第零分鐘 入料	第 3 分鐘 入料	第 4 分鐘 入料	第 5 分鐘 入料	完成時間 (分鐘)
3-1	PS(15g)	MAH(0.25g) + ST(0.25g)	MAH(0.25g) + ST(0.25g)	PA12 (35g)	11
3-2	PS(15g)	MAH(0.5g) + ST(0.5g)	MAH(0.5g) + ST(0.5g)	PA12 (35g)	11
3-3	PS(15g)	MAH(0.75g) + ST(0.75g)	MAH(0.75g) + ST(0.75g)	PA12 (35g)	11
3-4	PS(15g)	MAH(1.0g) + ST(1.0g)	MAH(1.0g) + ST(1.0g)	PA12 (35g)	11

表三、延遲 PA12 加入時間的摻合系統

樣品編號	第零分鐘 入料	第 3 分鐘 入料	第 4 分鐘 入料	第 5 分鐘 入料	完成時間 (分鐘)
4-1	PS(15g)	MAH(0.5g) + ST(0.5g)		PA12 (35g)	11
4-2	PS(15g)	MAH(1.0g) + ST(1.0g)		PA12 (35g)	11
4-3	PS(15g)	MAH(1.5g) + ST(1.5g)		PA12 (35g)	11
4-4	PS(15g)	MAH(2.0g) + ST(2.0g)		PA12 (35g)	11

四、實驗結果及結論與建議

(一) 實驗結果：

A.分散相 PPS 的收集與 FTIR 分析：

PPS 與 PA12 之各特殊官能基與其對應之 IR 吸收峰位置如表四及表五所示，由表五中得知 PA12 之 C=O 及 C-N 等官能基，在 IR 圖譜上之吸收峰位置均和 PPS 苯環上 C=C 與苯環上 C-H 的部份特殊振動之吸收範圍重疊。然而，在 PA12 中只含有脂肪族 C-H，而 PPS 中則只含有芳香族 C-H，因此 PA12 直鏈上之 C-H 與 PPS 苯環上之 C-H 的伸張(stretch)振動在 IR 圖譜上之吸收峰位置則可明顯的區分。所以，可選擇 PA12 直鏈上之 C-H(stretching, $2920, 2850\text{cm}^{-1}$)之吸收峰，與 PPS 的 C-H(out of bending, 1900cm^{-1})吸收峰之吸收面積強度的比值，做為摻合物中 PA12 與 PPS 接枝反應程度定量之指標。

表四 PPS官能基對應 IR吸收峰波數 cm^{-1}

官能基	吸收峰波數(cm^{-1})
Aromatic C-H stretch	3072
Aromatic C=C stretch	1390~1573
Aromatic C-H in plane bending	1010~1093
Aromatic C-H out of plane bending	819

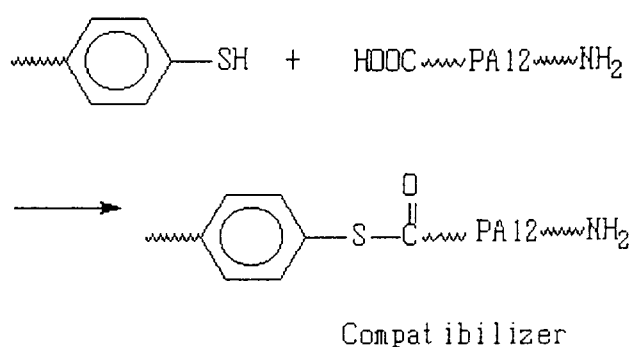
表五 PA12官能基對應 IR吸收峰波數 cm^{-1}

官能基	吸收峰波數(cm^{-1})
N-H stretching and bending	3298 , 1565
C-H stretching	2927 , 2855
C=O stretching	1650
C-N stretching	1450

本研究利用加入單體，促進 PPS 與 PA12 間之末端基的相互反應，增加 PPS-g-PA12 之生成量。此 PPS-g-PA12 在摻合物中扮演著相容劑之角色，其可使連續相與分散相間之界面張力(interfacial tension)降低，增進相界面的接著力，使外加之應力(stress)能於兩相界面間傳遞，而增強 PPS 的韌性。由於以 PPS 為連續相的摻合系統，在摻合加工後，不能以一般溶劑熱洗出未反應之 PPS 連續相，因此本論文在相界面分析部份，均以 PA12 為連續相，並且固定組成為 (PPS/PA12=30/70)。以 PA12 為連續相的摻合系統，可藉由間-甲酚(m-Cresol)的溶解來移除未反應之 PA12，經過幾次清洗後，其殘餘物即為 PPS 與其表面的 PPS-g-PA12 共聚物，然後再由 FTIR 之定量分析，檢測相界面中 PA12 之含量。

圖一為 PPS/PA12(30/70)摻合系統添加不同量的單體，經溶洗後，所收集到的分散相 PPS 及相界面上形成 PPS-g-PA12 共聚物時，其 PA12 含量的 FTIR 圖譜定量分析結果。

從表六中可以得知，單純的 PPS/PA12 摻合(不加入反應性單體, 樣品編號 1-0)就有反應性存在，由於 PA12 的一末端基為-COOH 羧酸基。因此 PPS 與 PA12 藉由末端基-SH 與-COOH 的反應，即可形成相容性共聚物。如下：

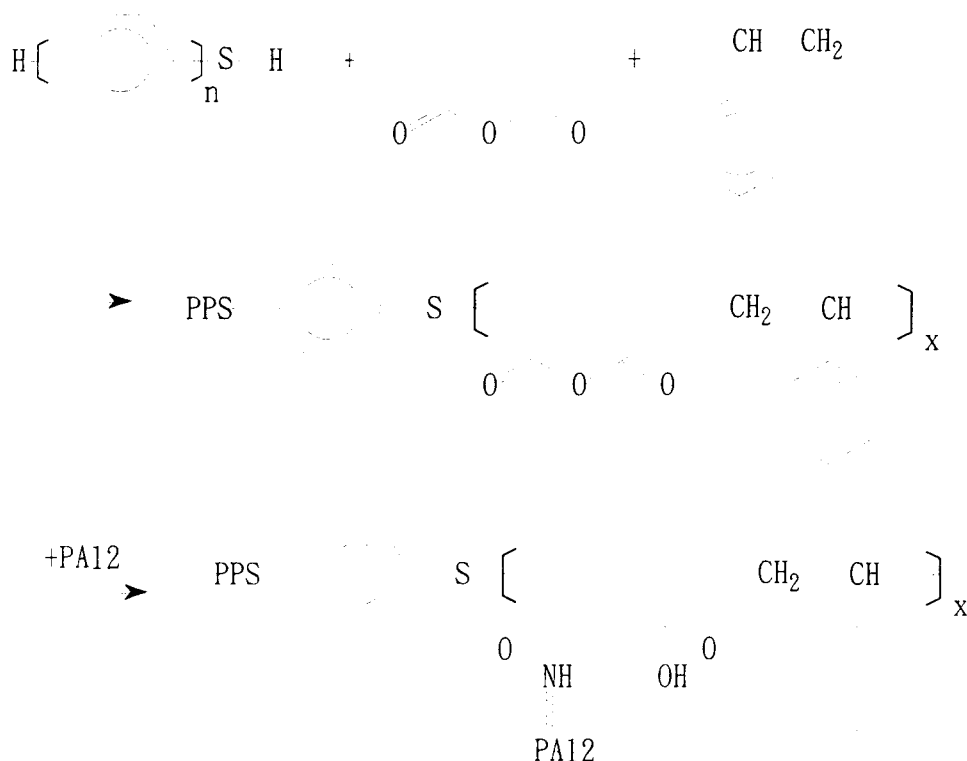


而在加入 MAH 後，可以看出相界面的含量有明顯的增加。顯示由於 MAH 的加入會促進兩相間的反應，而增加存在相界面上 PPS-g-PA12 的量。根據 Raphael 等人以硫酚(thiophenol)與 MAH 單體所做的反應性研究，發現兩者間具有反應性；其反應機構如下(1)所示。由於 PA12 的另一末端基為氨基-NH₂。所以，可以跟接枝上 PPS 末端基的 MAH 反應，生成 PPS-g-PA12 共聚物，於兩個相的界面上當做原位相容劑，其形成如前反應 (二)所示。

比較表六中樣品編號 1-1, 1-2, 1-3, 1-4 的樣品可以得知，增加單體 MAH 加入的量，其相界面的含量相容共聚合分子有相當量的增

加，顯示可接枝上 PPS 的 MAH 的量明顯的促進前述之反應(二)，然而過量的 MAH 並是否可以再提高相界面相容共聚合分子含量，是值得進一步探討。

由表六得知，加入單體[MAH+Styrene]的摻合物其相界面的 PPS-g-PA12 的量，比單純加入 MAH 單體的摻合物系統多。也就是說 Styrene 的添加，使得 PPS 的末端可能接上一個 Styrene 與 MAH 的寡共聚合物的尾鏈，而此尾鏈上有較多的 MAH，使得 PPS 的反應官能度增加，也增加 PPS 與 PA12 兩相之間的反應機會，使得摻合物兩相的反應性增加，其反應如下：



表六 摻合物之分散相PPS表面接枝相容共聚分子的PA12鏈段含量

樣品 編號	摻合物系統製備方式與組成 PPS/MAH(phr)+St(phr)/PA12	(B/A) [*]	PA12 含量(%) [#]	FTIR 圖號
1-0	(30/0.0+0.0/70)	5.3	5.44	圖 1
1-1	(30/0.5+0.0/70)	5.95	6.1	圖 2
1-2	(30/1.0+0.0/70)	6.18	6.33	圖 3
1-3	(30/1.5+0.0/70)	7.00	7.16	圖 4
1-4	(30/2.0+0.0/70)	7.64	7.81	圖 5
2-1	(30/0.5+0.5/70)	6.90	7.06	圖 6
2-2	(30/1.0+1.0/70)			圖 7
2-3	(30/1.5+1.5/70)	7.68	7.85	圖 8
2-4	(30/2.0+2.0/70)			圖 9
3-1	(30/0.5+0.5 分批/70)	6.23	6.38	圖 10
3-2	(30/1.0+1.0 分批/70)			圖 11
3-3	(30/1.5+1.5 分批/70)	7.02	7.18	圖 12
3-4	(30/2.0+2.0 分批/70)			圖 13
4-1	(30/2.0+2.0/70 延後一分)	7.22	7.38	圖 14
4-2	(30/2.0+3.0/70 延後一分)			圖 15
4-3	(30/2.0+4.0/70 延後一分)	8.0	8.17	圖 16
4-4	(30/3.0+3.0/70 延後一分)			圖 17

註: * B/A為參考吸收訊號比值:經DMSO熱洗後,以FTIR分析所得之圖譜中屬於PA12的脂肪族(Aliphatic)C-H伸張振動吸收峰面積B(stretch absorption, $\nu \sim 2927\text{cm}^{-1}$,積分面積區域為 $2980\sim 2800\text{cm}^{-1}$)與屬於PPS的芳香族(Aromatic)C-H(out of bending)吸收峰面積A($\nu \sim 1900\text{cm}^{-1}$,積分面積區域 $\sim [1940\sim 1800]\text{cm}^{-1}$)之比值。

PA12的參考含量為以純PPS粉末與PA12粉末依摻混比壓製鹽片,以FTIR檢測作一吸收峰面積比值之校正曲線,用以測量相界面間PA12含量佔全部的百分比。

B. 平行板式流變儀黏度測試：

平行板式流變儀，其操作方式乃是以兩圓板夾住待測流體，以下板固定，上板轉動的方式測量流體的黏彈行為。這種流變儀適合於低剪切率的測試，若剪切率太高則不適用，原因是當剪切率太高時，兩版板之間的流體會產生二次流(second flow)影響測量結果。因此，對於較大的剪切率的實驗，應該以毛細管流變儀來做測量。

當兩種不同的高分子間的相界面處，相容性共聚物增加時，就會降低界面的張力，使得黏著力增強。因此，藉由摻合物融態黏度的變化，來觀察相容性改變時對相界面黏著力的影響。由上圖所示可以得知，PPS/PA12(30/70)的摻合物，在不加入單體時，在較高剪當兩種不同的高分子間的相界面處，相容性共聚物增加時，就會降低界面的張力，使得黏著力增強。因此，藉由摻合物融態黏度的變化，來觀察相容性改變時對相界面黏著力的影響。由上圖所示可以得知，PPS/PA12(30/70)的摻合物，在不加入單體時，在較高剪切率時剪切黏度快速下降，甚至比純 PA12 的剪切粘度還低，而且有明顯的剪稀薄(shear Thinning)現象，顯示相界面黏著力不佳。而加入單體的摻合物，則剪切黏度較高，顯示相界面有較好黏著力。

若單純固定單體加入之量 (MAH+ST=0.5+0.5 或 1.5+1.5)，比較樣品 2-1、2-3 (正常混料時間)、3-1、3-3 (單體分批下料)、4-1、

4-3 (PA12 延遲下料時間) 的黏度測試。可從實驗結果 (圖) 發現整批加入反應性單體的摻合物，所測得之黏度最高；延遲 PA12 加入時間的摻合物，其黏度次之；而分成兩批加入反應性單體的摻合物，黏度卻最低。不過值得特別注意的是，當反應性單體 (MAH+ST) 加入之量由 0.5+0.5 增加為 1.5+1.5 時，摻合物黏度的變化情形，卻以分成兩批加入反應性單體的摻合物黏度的變化程度為最大。

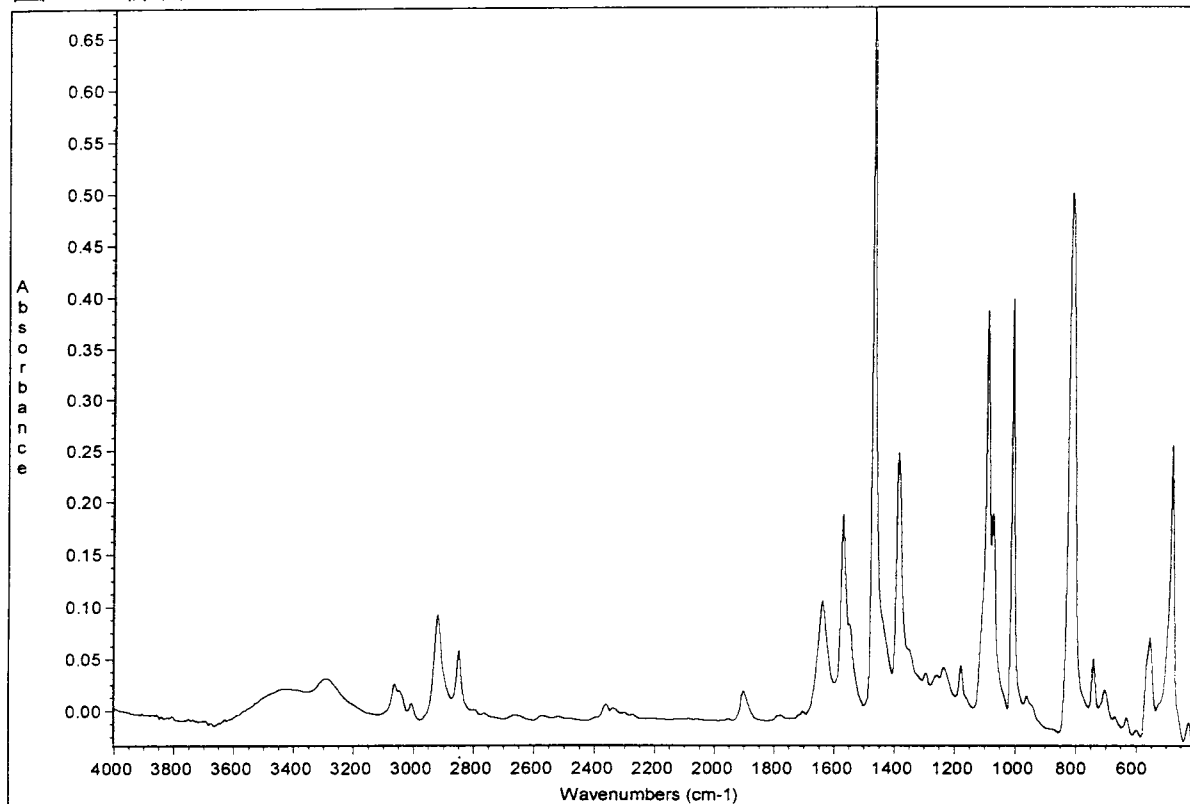
(二) 結論與建議：

1. 經由原位反應初期的研究顯示，在批式的反應混練過程，以選用的反應活性單體分子可以促進相界面相容共聚合分子的生成量。預期在摻合物中可以達到增加相界面黏著密合及降低界面張力，可使用電子顯微鏡觀察其相形態的改變，或是以高溫的融態表面接觸角或張力測量。我們將先使用電子顯微鏡觀察其相形態的變化與相界面相容共聚合分子的生成量的關係。
2. 在目前的所加入反應活性單體分子的含量範圍，結果顯示隨著加入量的增加，在相界面相容共聚合分子的生成量也同樣增加。因此我們預期再延伸反應活性單體分子的含量範圍，以瞭解在技術上的可能極限。理論上，這種原位低分子的反應方式可以避開一般在相容劑為高分子型且添加較多量時，所遭遇到高分子型的相容劑自然會有大部分獨自形成另外一個分散相的問題。
3. 由分成兩批加入反應性單體的摻合物及延遲 PA12 加入時間的摻合物，其實驗結果顯示反應程序上的變動會有明確的影響。我們認為在批式的反應混練過程，反應器的密閉效率也可能造成相當程度的分析上之困擾，因此在未來雙螺桿混練押出機購置後，實驗的效率與反應條件的控制就能達到準確的需求。另外以延遲 PA12 加入時間的摻合物，其實驗結果顯示 PPS 與 MAH 及 Styrene

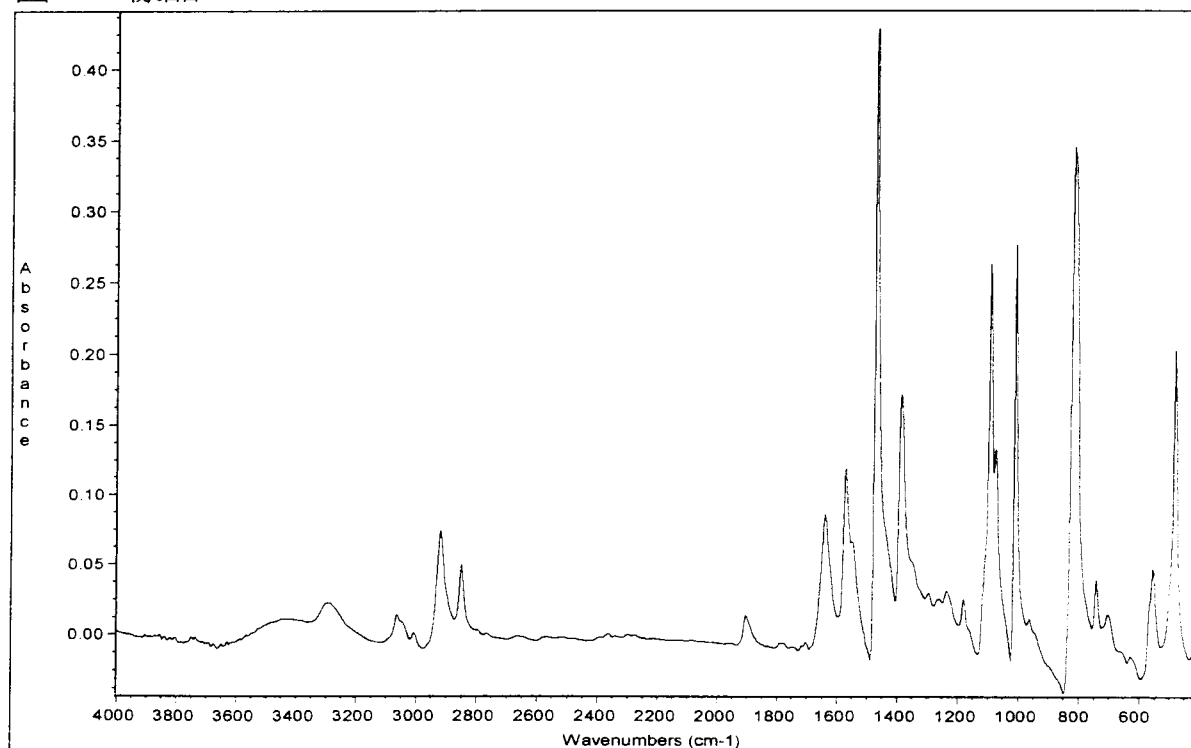
的反應時間，似乎值得嘗試再加以延長。

4. 從摻合物的黏度變化可以發現加入反應性單體的效果也非常顯著。當相界面相容共聚合分子的生成量增加，界面黏著性增強使得摻合物整體的黏度明顯的增加。這種現象表示兩種高分子之間已經具有達成互相間的協同作用的基本條件。由於批式的反應混練機所得材料的量很有限，無法提供射出成型機製造試片之用，必須等到在未來雙螺桿混練押出機購置後，較能有效率的製作樣品試片。然而，我們將先利用目前方式，繼續尚未測試的後續摻合物物性。
5. 如同前面所提到的，短期內我們將進行利用電漿反應來對 PA12 或者甚至 PPS 作預先改質的處理。包括電漿反應的時間，電漿極板距離的改變，電漿活化的氣體，電漿反應活化後與改質接枝的單體之反應條件等。改質處理的 PA12 與 PPS 的摻合物製備，及相關的分析檢測。
6. 以目前所得到的相容性改善的成果，我們已經預期到其特殊的應用性，並且正在著手進行評估此技術應用在高分子薄膜製備的效果。此種原位低分子的反應方式混練技術的成果，對於高分子薄膜的發展將提供完全嶄新的技術與理論的研究領域。在可預期的未來將是產業突破技術的一項值得投入的研究工作。

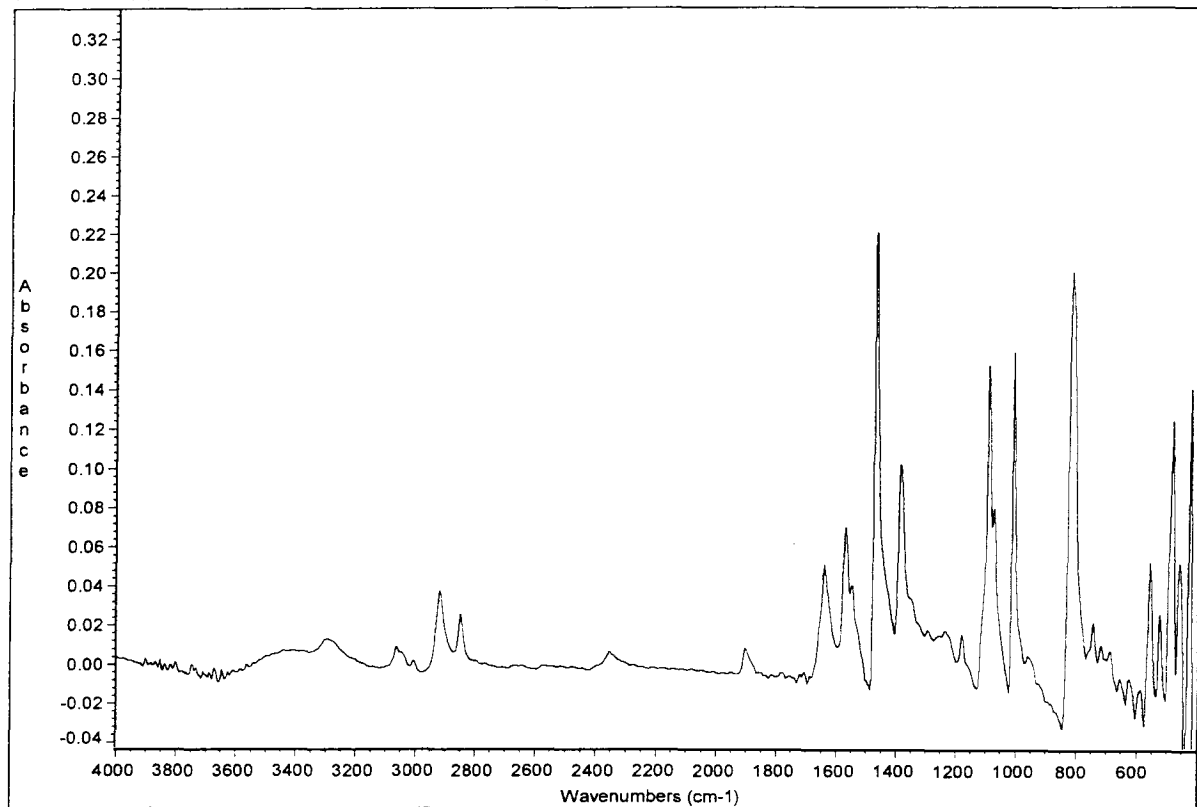
圖一、樣品 1-0



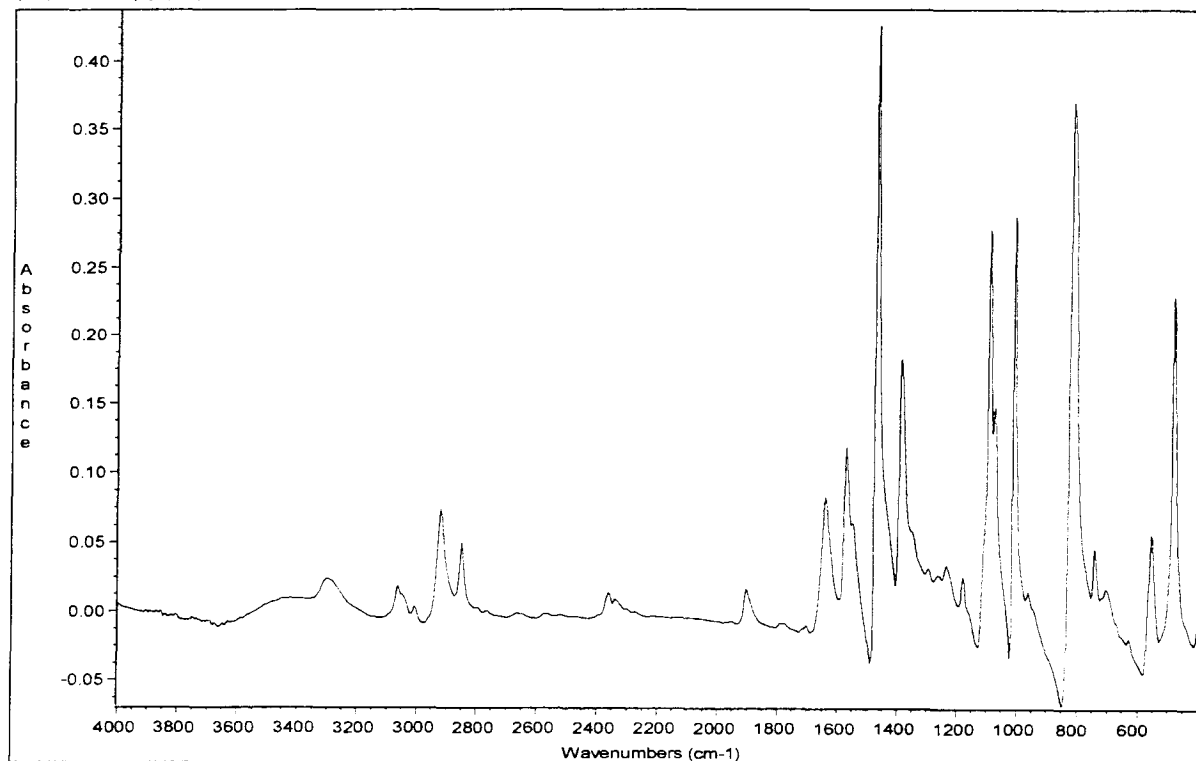
圖二、樣品 1-1



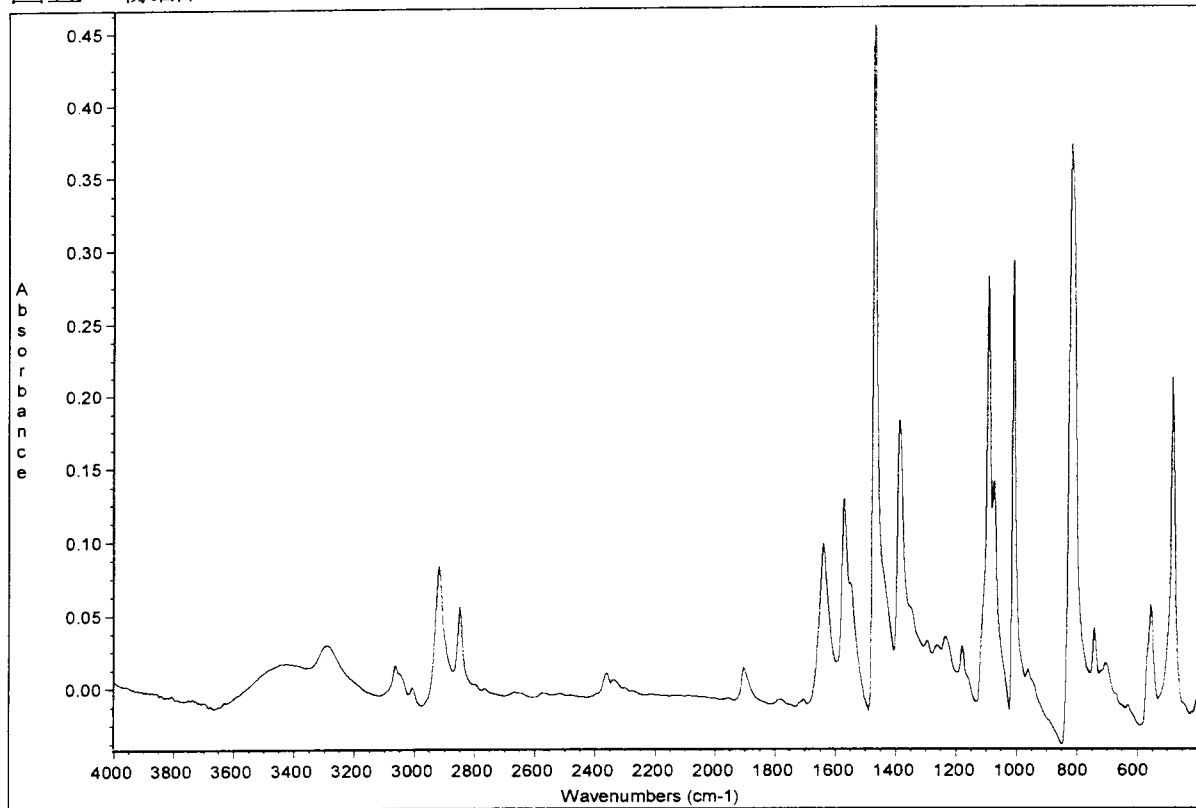
圖三、樣品 1-2



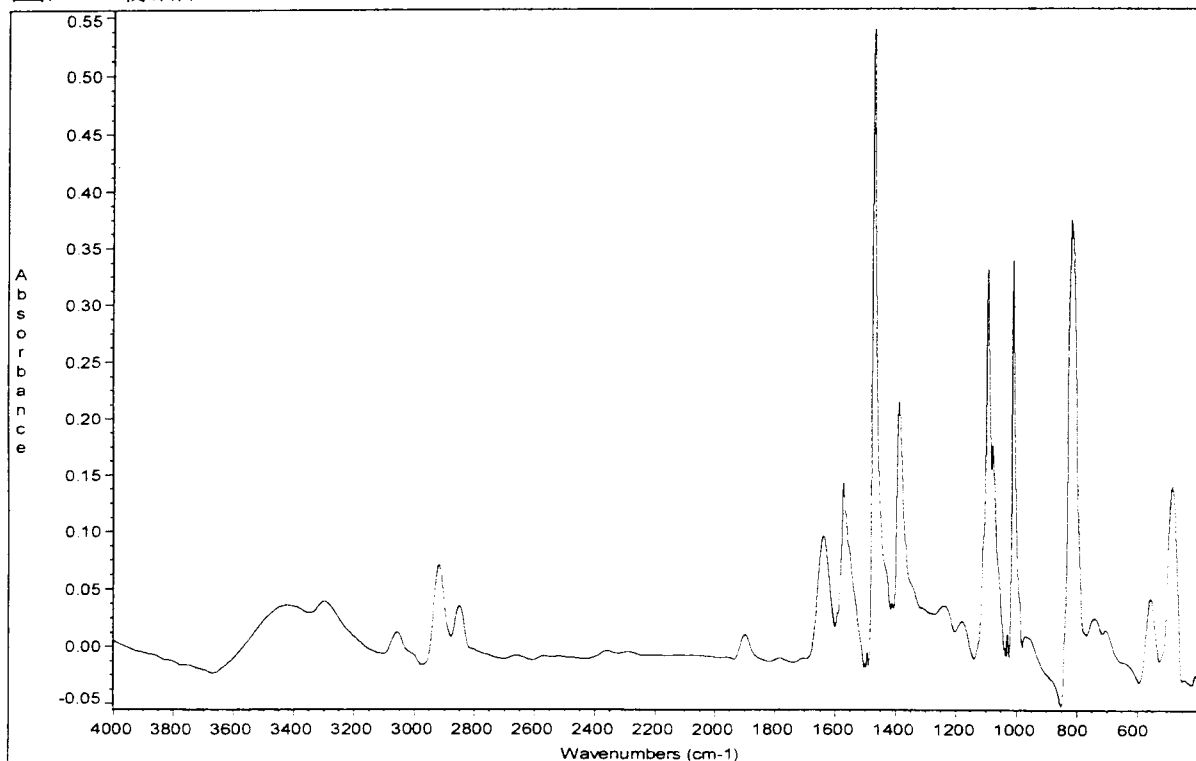
圖四、樣品 1-3



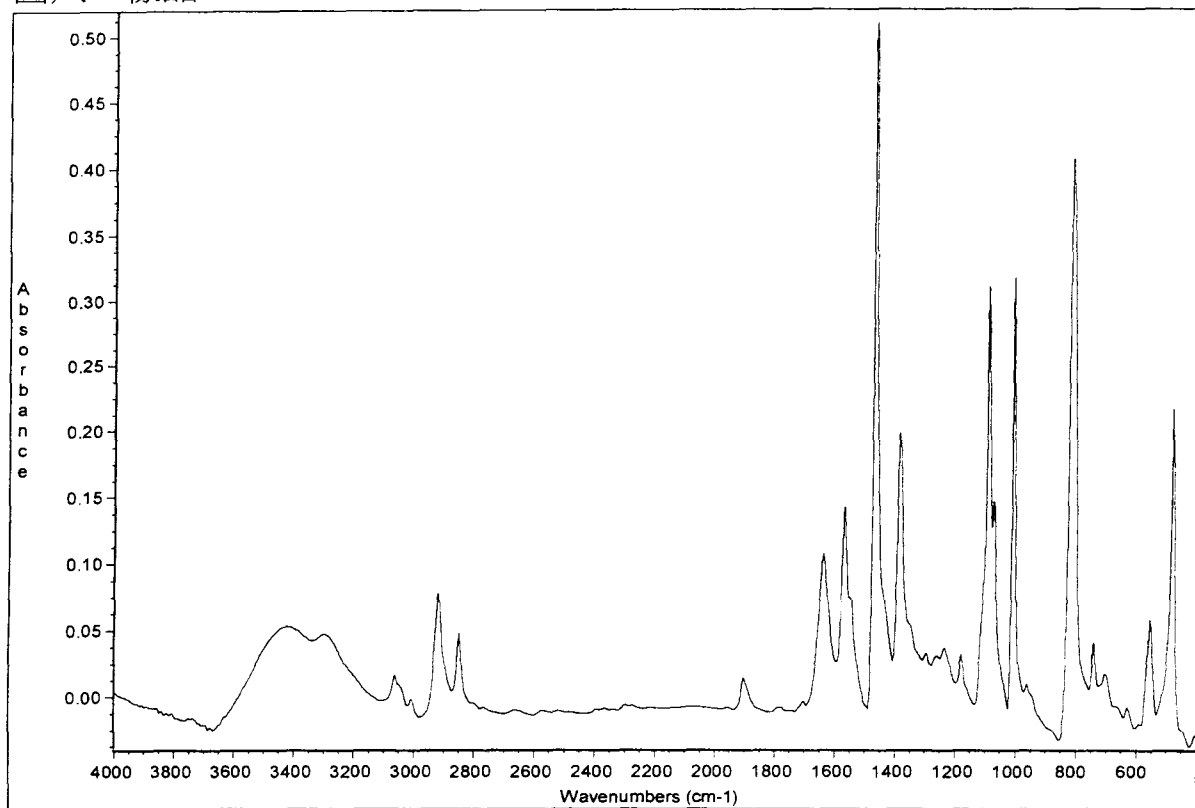
圖五、樣品 1-4



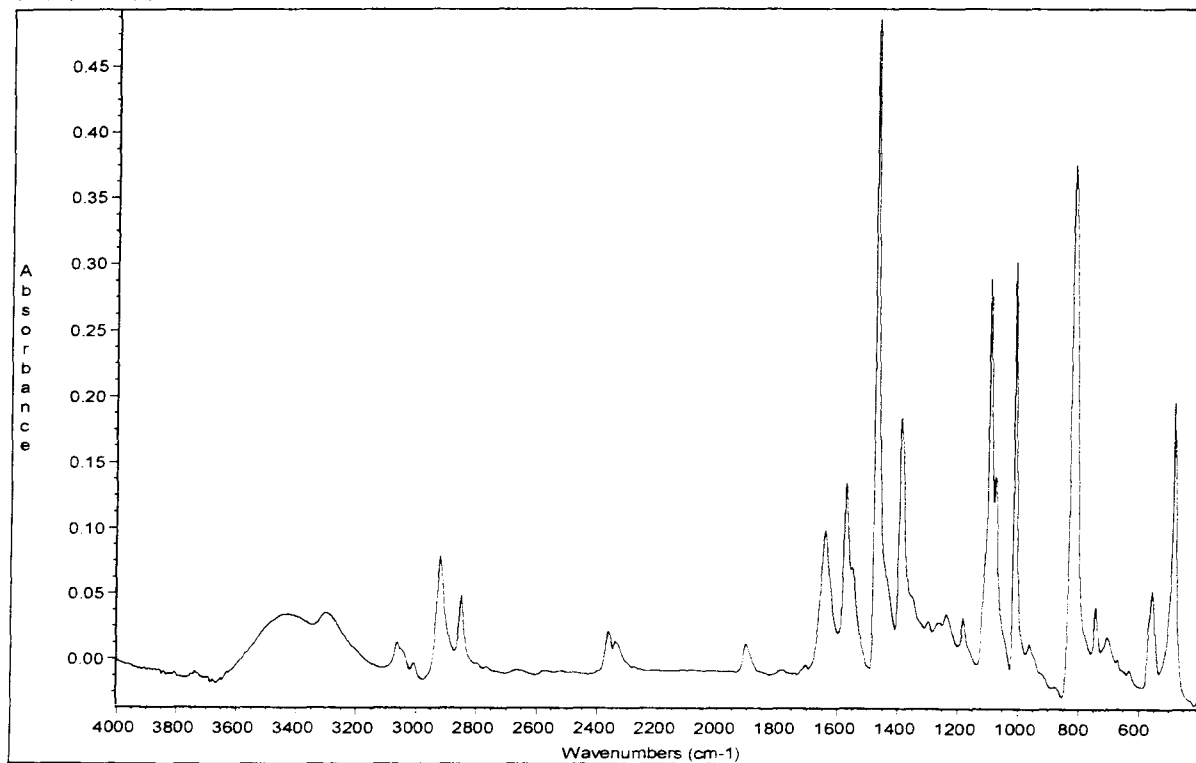
圖六、樣品 2-1



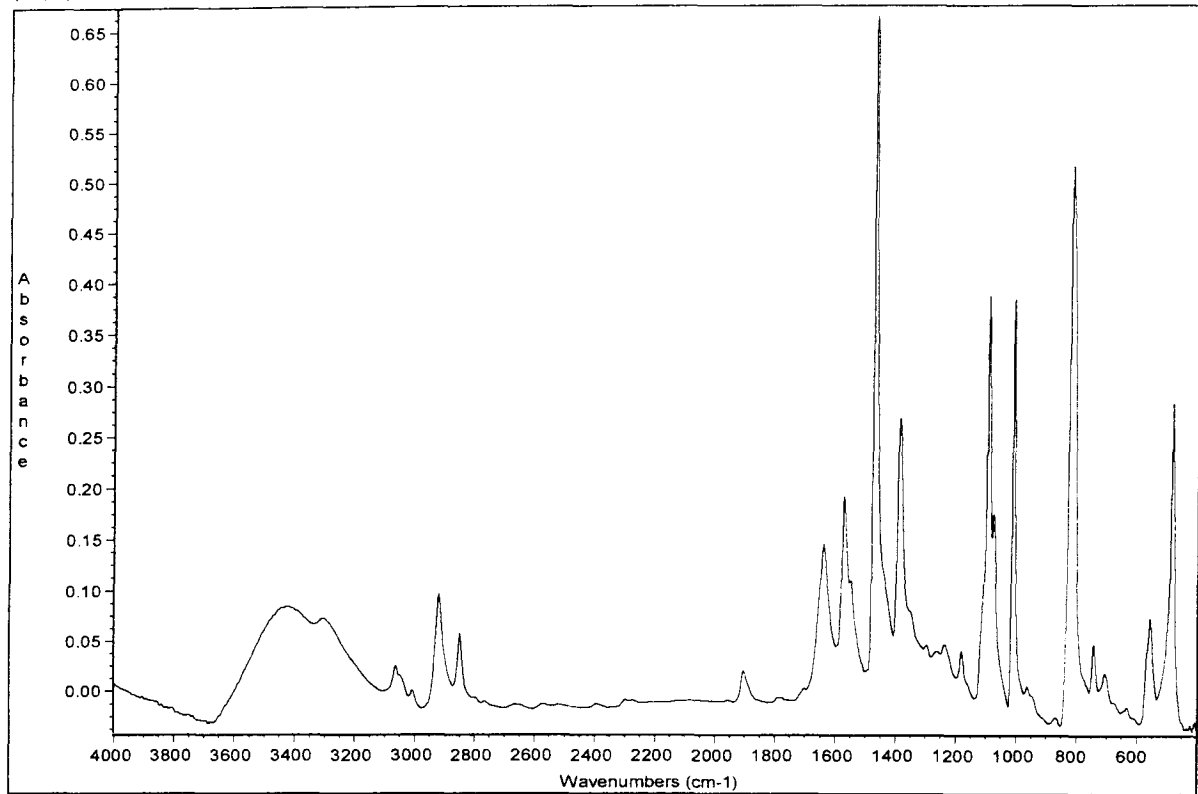
圖八、樣品 2-3



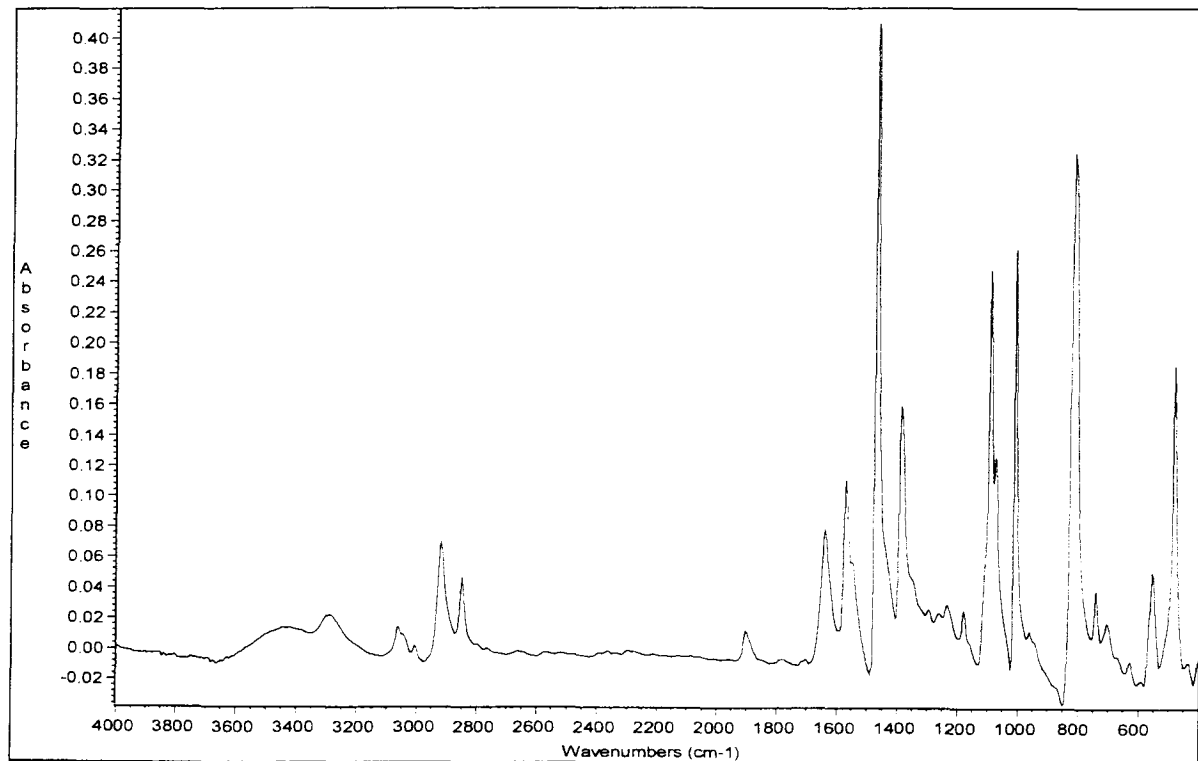
圖十、樣品 3-1



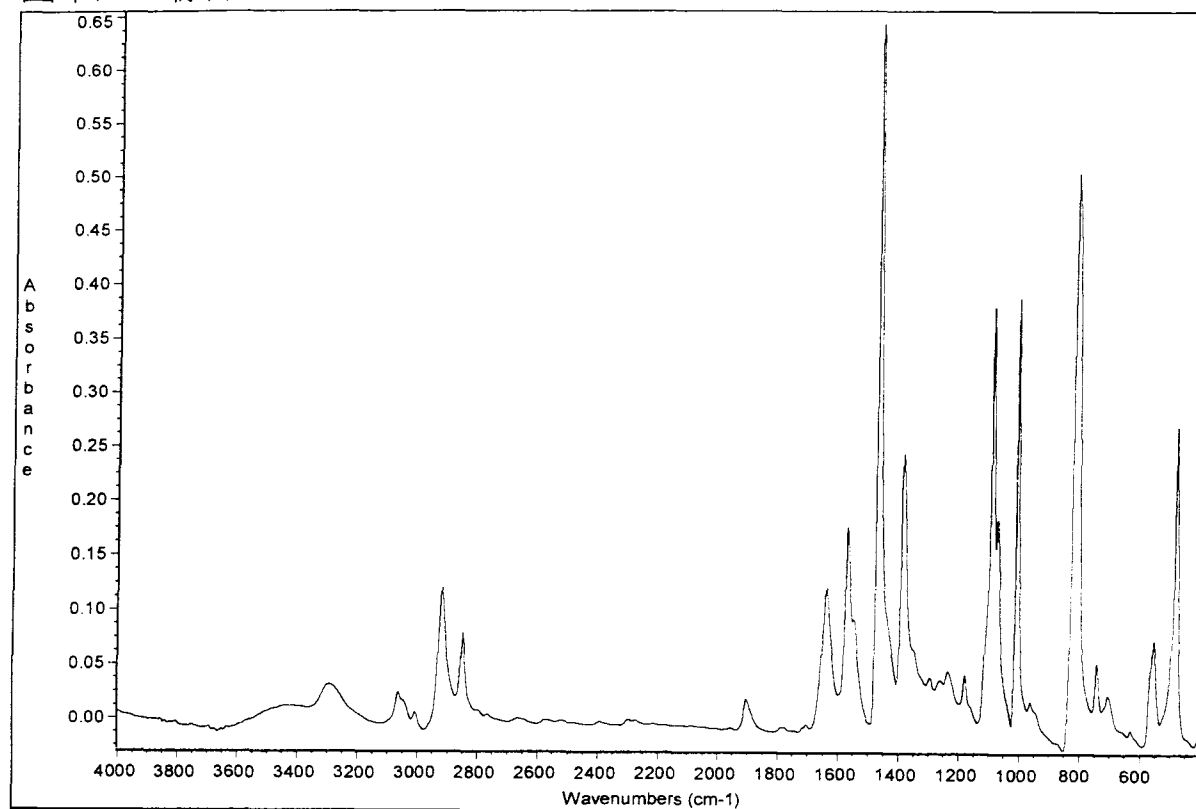
圖十二、樣品 3-3



圖十四、樣品 4-1



圖十六、樣品 4-3



圖十八、各種摻合條件之黏度比較圖

